

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

(11) 63-221087 (A) (43) 14.9.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-55650 (22) 10.3.1987

(71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(1)

(51) Int. Cl.<sup>8</sup> B41M5/18, B41M5/26, G01K11/16//C09K3/00, C09K9/00

**PURPOSE:** To form a sharp image by enhancing thermal sensitivity, by providing an overcoat layer based on silicone rubber or resin on a thermal layer reversibly changing in transparency in dependence on temp.

**CONSTITUTION:** A solution having a resin base material and an org. low-molecular substance dissolved therein (a solvent not dissolving the org. low-molecular substance is used) or a dispersion prepared by dispersing the org. low-molecular substance in the solution of the resin base material is applied to a support such as a plastic film, a glass plate or a metal plate and dried to form a thermal layer which changes in transparency reversibly in dependence on temp. Further, a liquid having silicone rubber or resin dissolvable or dispersed therein is applied to the thermal layer and dried to form an overcoat layer. The thickness of the overcoat layer may be the min. one molecule since a factor exerting effect on friction coefficient is limited by surface physical properties and is pref. about 3 $\mu$ m at the most.

訂正有り

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-221087

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)9月14日  
 B 41 M 5/18 1 1 3 7447-2H  
 5/26 1 0 2 7265-2H  
 G 01 K 11/16 7269-2F  
 // C 09 K 3/00 E-6683-4H  
 9/00 E-6755-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑯ 特 願 昭62-55650

⑰ 出 願 昭62(1987)3月10日

⑱ 発 明 者 堀 田 古 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 発 明 者 久 保 敬 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層と更にその上にシリコーン系ゴム又はシリコーン樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は温度による感熱体の可逆的な透明度変化を利用して記録及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

## 従来技術

可逆的な記録及び消去が可能な感熱記録材料として支持体上にポリエステル、ポリアミド等の樹脂中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有

機低分子物質を分散した感熱層を設けたものが、例えば特開昭54-119377号、同55-154198号等で知られている。この種の記録材料による記録、即ち画像形成及び消去は感熱層の温度による透明度変化を利用したものである。

しかし従来の可逆性感熱記録材料においては表面をサーマルヘッド等で加熱して画像形成する際、これら加熱手段との摩擦が大きいため、充分な密着が得られず、このため熱感度が低下する結果、鮮明な画像を形成することは困難であった。

## 目 的

本発明の目的はサーマルヘッド等の加熱により画像形成する際にこれら加熱手段との密着性、従って熱感度を向上させて鮮明な画像を形成できる可逆性感熱記録材料を提供することができる。

## 構 成

本発明の可逆性感熱記録材料は支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分

子物質を主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層と更にその上にシリコン系ゴム又はシリコン樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けたことを特徴とするものである。

本発明記録材料の記録原理は感熱層の温度による透明度変化を利用したもので、これを図面によって説明する。第1図において感熱層は例えばT<sub>1</sub>以下の常温では白濁不透明状態にある。これをT<sub>1</sub>～T<sub>2</sub>間の温度に加熱すると透明になり、この状態でT<sub>1</sub>以下の常温に戻しても透明のままである。更にT<sub>2</sub>以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。さらにこの温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく、最初の白濁不透明状態に戻る。なおこの不透明状態のものをT<sub>1</sub>～T<sub>2</sub>間の温度に加熱した後、常温、即ち、T<sub>1</sub>以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との間の状態をとることができる。また前記、常温で透明になったものも再びT<sub>2</sub>以上の温度

に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。即ち常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間状態をとることができる。

従って例えばこのような感熱層を有する層状感熱部材（支持体上に感熱層を設けたもの、或いは感熱シート）全体をT<sub>1</sub>～T<sub>2</sub>間の温度に加熱後、T<sub>1</sub>以下の常温に冷却して透明化し、ついでこれをサーマルヘッド等で部分的にT<sub>2</sub>以上の温度に加熱しその部分を不透明化すれば、白色画像が形成される。このような白色画像を有する層状感熱部材の裏面に層状着色部材を配置すれば、この画像は着色部材の色を背景に白色画像として認識できる。

一方、層状感熱部材全体をT<sub>2</sub>以上の温度に加熱した後、T<sub>1</sub>以下の常温に戻し白濁、不透明化した後、サーマルヘッド等で部分的にT<sub>1</sub>～T<sub>2</sub>間の温度に加熱してその部分を透明化すれば白色面に透明画像が形成される。そしてこのような透明画像を有する層状感熱材の裏面に着色部材を配置すれば、この画像は白地を背景

に着色部材の色の画像として認識できる。

以上のような層状感熱部材への記録及び消去は、少なくとも10°回程度繰り返すことができる。

本発明では以上のような層状感熱部材の感熱層上に更にシリコン系ゴム又はシリコン樹脂を主成分としたオーバーコート層を設けることにより、こうして得られた可逆性感熱記録材料表面の摩擦係数を大幅に低下させることができる。ところでサーマルヘッドの中でも特にラインヘッドで加熱、画像形成する場合には記録材料はヘッドとプラテンローラーとの間に挟まれ、ヘッドに押圧されながらプラテンローラーの動きに合せて動き、相対的にヘッドとの位置が動いて1ライン毎に選択的に加熱され、画像形成されて行くが、その際、本発明の可逆性感熱記録材料は、前述のように表面の摩擦係数が非常に小さいため、ヘッドに押圧されながら動く際にも非常に滑らかであり、このためヘッドとの間に空気の入る余地は少なく、即ちヘッド

との密着性が良く、その結果、サーマルヘッドからの記録材料への熱の伝達、即ち熱感熱が良好となる。

本発明の可逆性感熱記録材料を作るには一般には下記方法により支持体上に感熱層を形成後、オーバーコート層を形成する方法が採用されるが、(1)の工程では特に支持体を用いずに、感熱層材料を通常の成膜法によって自己支持性の感熱シートとしてもよい。

- (1) 樹脂母材及び有機低分子物質を溶解した溶液、又は樹脂母材の溶液（溶剤としては有機低分子物質を溶解しないものを用いる）に有機低分子物質を微粒子状に分散してなる分散液を、プラスチックフィルム、ガラス板、金属板等の支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成する。
- (2) その上にシリコン系ゴム又はシリコン樹脂を溶解または分散した液を塗布乾燥してオーバーコート層を形成する。なおこの溶液又は分散液には必要あれば硬化剤、硬化促進

剤、触媒等を混合してもよい。

感熱層形成用の溶媒としては、有機低分子物質及び樹脂母材の種類によって各種のものを用いることが可能である。例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤が挙げられる。

なお、こうして形成される感熱層においては、有機低分子物質は樹脂母材中に微粒子として分散状態で存在する。

感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した皮膜又はシートを形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル；塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～マレイン酸共重

合体、塩化ビニル～アクリレート共重合体等の塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン～アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート～メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 $T_1$ ～ $T_2$ を選定することに応じて適宜選択すればよいが、融点30～200℃、特に50～150℃程度のものが好ましい。このような有機低分子物質としてはアルコール；アルカンジオール；ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン；ハロゲンアルキン；シクロアルカン；シクロアルケン；シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；飽和または不

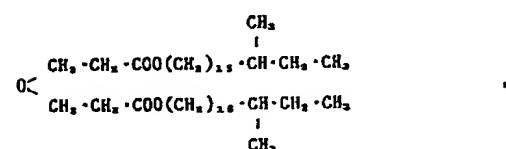
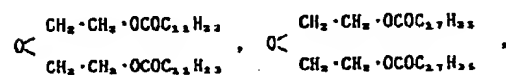
飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；アリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；チオアルコール；チオカルボン酸またはそれらのエステル、アミン、またはアンモニウム塩；チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は10～60、好ましくは10～38、特に10～30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していても飽和していなくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸基、窒素、硫黄及びハロゲンの少なくとも1種、例えば—OH、—COOH、—CONH、—COOR、—NH—、—NH<sub>2</sub>、—S—、—S—S—、—O—、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

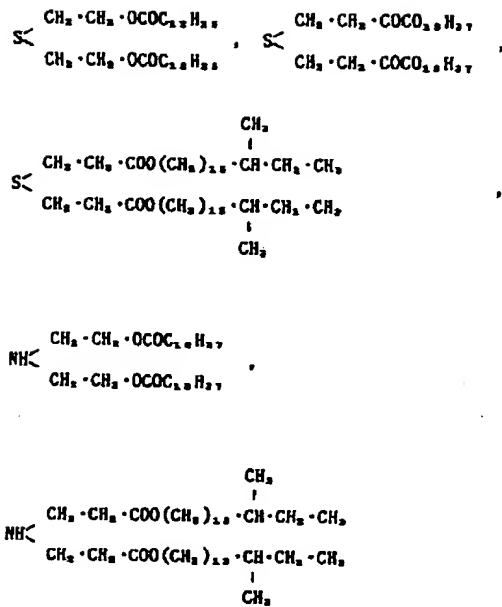
更に具体的にはこれら化合物にはラウリン酸、

ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ペヘン酸ドコシル等の高級脂肪酸のエステル；  
 $C_{12}H_{25}-O-C_{12}H_{25}$ ,  $C_{12}H_{25}-S-C_{12}H_{25}$

$C_{12}H_{25}-S-C_{12}H_{25}$ ,  $C_{12}H_{25}-S-C_{12}H_{25}$

$C_{12}H_{25}-S-C_{12}H_{25}$ ,  $C_{12}H_{25}-S-S-C_{12}H_{25}$





等のエーテル又はチオエーテル等がある。

なお感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で1:0.5~1:16程度が好ましい。樹脂母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜を形成

オーバーコート層に用いられるシリコン樹脂は三次元的網状構造を持ったオルガノポリシロキサンで、有機基はメチル基が一般的で、メチル基を他のアルキル基、アリール基等で置換することも可能である。

オーバーコート層の厚さは、摩擦係数に影響を与える要因が表面物性に限られるところから最低1分子あればよく、多くとも3μm程度が好ましい。3μm以上になると、熱感度が低下する傾向がある。

以下に本発明を実施例によって説明する。なお「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

#### 実施例1

75μm厚のポリエステルフィルム上に

ベヘン酸	4部
ステアリスチアレート	1部
塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体 (UCC社製VYHH)	13部
テトラヒドロフラン	92部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して15μm厚の感熱層を設けた。

することが困難となり、一方、これ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難となる。

オーバーコート層形成用の用材としてはトルエンのような芳香族系溶剤が挙げられる。

オーバーコート層に用いられるシリコン系ゴムは高重合度のオルガノポリシロキサンを加硫し硬化させたもので、加硫することによりオルガノポリシロキサン間にメチレン架橋が生成する。

ここで用いられるオルガノポリシロキサンは全体の有機基のうち殆んどがメチル基で極少量ビニル基を含有させたメチルビニルポリシロキサンが一般的である。またメチル基の一部を水素原子、フェニル基、アリール基などで置換することも可能である。

オルガノポリシロキサンを加硫、硬化するには加熱、紫外線などの放射線照射などの方法を用いる。この場合に硬化剤、無機充填剤を混入することも可能である。

その上に

オルガノポリシロキサン (トーレ・シリコン社製SD7226) 10部

触媒 (トーレ・シリコン社製SRX212) 0.1部

トルエン 49.9部

よりなる組成物を均一に溶解した後、ワイヤーバーで塗布し加熱乾燥して0.5μm厚のシリコン系ゴムからなるオーバーコート層を設けることにより、可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例2

実施例1と同様にしてポリエステルフィルム上に感熱層を設け、その上に

オルガノポリシロキサン (信越シリコン社製KS779H) 10部

触媒 (信越シリコン社製PL-8) 0.1部

トルエン 189.9部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して0.1μm厚のシリコン系ゴムからなるオーバーコート層を設けることにより、可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 実施例3

実施例1と同様にしてポリエステルフィルム上に感熱層を設け、その上に

シリコーン樹脂 10部  
(トーレー・シリコーン社製SR2411)

トルエン 10部

よりなる組成物をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して2 $\mu$ m厚のオーバーコート層を設けることにより、可逆性感熱記録材料を作成した。

#### 比較例

オーバーコート層を設けない以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルム上に感熱層を設け、可逆性感熱記録材料を作成した。

以上のようにして作成した全体が不透明の可逆性感熱記録材料を65℃に加熱して透明化した後、6ドット/■の薄膜サーマルヘッドを用いて0.3Wでパルス巾を変化させ、白色の画像形成を行なった。これを黒色西用紙上に置き、マクベス濃度計RD514で反射濃度を測定した。

その結果を第2図に示す。

この図から本発明のようにオーバーコート層を設けることにより、オーバーコート層のない

ものよりも20～40%低いエネルギーで同じ濃度を得ることができる。

#### 効果

本発明の可逆性感熱記録材料は以上のようにシリコーン系ゴム又はシリコーン樹脂のオーバーコート層を設けたので、サーマルヘッド等との密着が良くなり、その結果、従来より熱感度が向上して鮮明な画像を形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

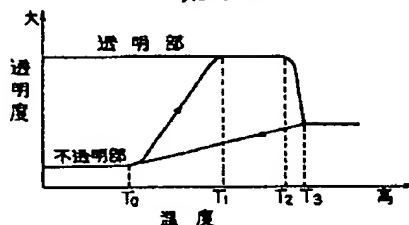
第1図は本発明可逆性感熱記録材料の記録及び消去原理の説明図、第2図は実施例及び比較例で作成した可逆性感熱記録材料の印加エネルギーによる反射濃度を表わす。

特許出願人 株式会社 リ コ ー

代理人 弁理士 佐 田 守 雄 外1名



第1図



第2図

